

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/020478 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/24,  
4/80, 110/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008091
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 40 577.8 29. August 2002 (29.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHOWDHRY,  
Mubarik, Mahmood [GB/FR]; 2 Place des Bateliers,  
F-67000 Strasbourg (FR). SCHMID, Markus [DE/DE];  
Traminerweg 2, 67146 Deidesheim (DE). PREISHU-  
BER-PFLÜGL, Peter [AT/DE]; Otto-Dill-Str. 39, 67061  
Ludwigshafen (DE). SAVA, Xavier [FR/DE]; N3, 3, 68161

Mannheim (DE). WEIß, Horst [DE/DE]; Woogstr. 30,  
67141 Neuhofen (DE). MECKING, Stefan [DE/DE]; Auf  
der Bleiche 6, 79110 Freiburg (DE). ZUIDEVELD, Mar-  
tin [NL/DE]; Rebstockweg 1, 79112 Freiburg-Tiengen  
(DE). BAUERS, Florian, M. [DE/DE]; Habsburgerstr.  
96, 79104 Freiburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

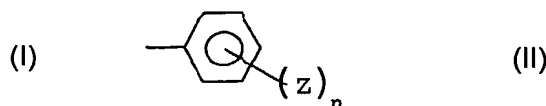
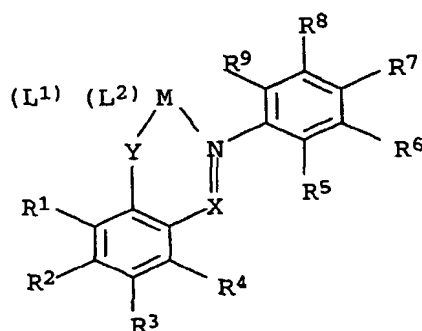
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER POLYMERISATDISPERSIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of aqueous polymer dispersions, by the polymerisation of one or more olefins in aqueous media in the presence of dispersing agents and optionally organic solvents, characterised in that the polymerisation of the olefin(s) is catalysed by means of one or more complex compounds of general formula (I), where at least one of the groups R<sup>1</sup> to R<sup>9</sup> must be in the form of a group of the following general formula (II) where Z = an electron-withdrawing group and n = a whole number from 1 to 5.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gegebenenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des oder der Olefine katalysiert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel (II) vorliegen muss Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen

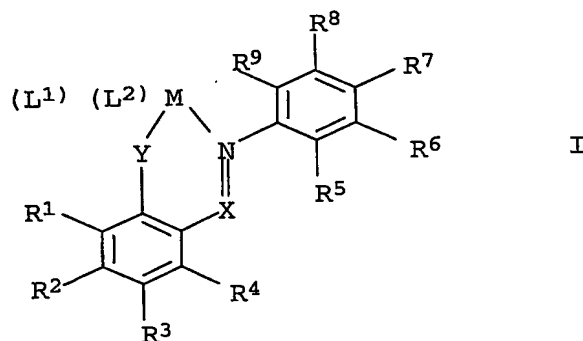
## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gegebenenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des oder der Olefine katalysiert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I

15

20



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

25

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

L<sup>1</sup>

30

Phosphane (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>16</sup>, Ether (R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>16</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-nitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

35

L<sup>2</sup>

40

Halogenidionen, Amidionen (R<sup>16</sup>)<sub>h</sub>NH<sub>2-h</sub>, wobei h eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylianionen oder Arylanionen,

wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

45 X:

CR, Stickstoffatom (N)

R:

Wasserstoff,

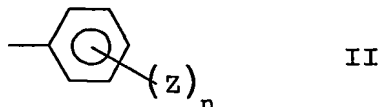
## 2

- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,  
 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste oder  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert  
 durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halo-  
 gene, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
 gruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen  
 OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thio-  
 ethergruppen,
- 5 Y: OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder P-R<sup>10</sup>,  
 N: Stickstoffatom
- R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup>: unabhängig voneinander  
 15 Wasserstoff,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder  
 unverzweigt sein können,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder ver-  
 schieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Ha-  
 logene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioether-  
 gruppen,  
 20 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder  
 verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen,  
 25 Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thio-  
 ethergruppen,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substituiert  
 durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halo-  
 gene, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
 gruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen  
 OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thio-  
 ethergruppen,  
 35 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,  
 Silyloxygruppen OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>,  
 Halogene,  
 NO<sub>2</sub>-Gruppen oder  
 Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>,  
 40 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> mit-  
 einander einen gesättigten oder ungesättigten 5-  
 bis 8-gliedrigen Ring bilden können,
- R<sup>10</sup> bis R<sup>16</sup>: unabhängig voneinander  
 45 Wasserstoff,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit  
 O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substi-

3

tuert sein können,  
 $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  
 $C_7$ - $C_{13}$ -Aralkylreste oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppen,

5 wobei mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^9$  in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß



10

wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung wässrige

15 Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formsäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- oder Lederapplikationen, Tep-  
 20 pichrückenbeschichtungen oder pharmazeutische Applikationen.

Die gängigen Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisat-  
 dispersionen aus den Olefinen Ethen, Propen und/oder 1-Buten be-  
 dienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation  
 25 oder aber der Herstellung von Sekundärdispersionen. Diese Verfah-  
 ren sind mit Nachteilen behaftet. Die radikalischen Polymerisati-  
 onsverfahren erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in techni-  
 schem Maßstab auf Ethylen und Ethylencopolymerisate beschränkt,  
 und die erforderlichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung  
 30 und Wartung (F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 2. Auf-  
 lage, McGraw-Hill, Singapur 1983, Seite 384). Eine andere Mög-  
 lichkeit besteht darin, zunächst die vorgenannten Olefine in  
 einem beliebigen Verfahren zu polymerisieren und anschließend  
 eine Sekundärdispersion herzustellen, wie beispielsweise in der  
 35 US-A 5,574,091 beschrieben. Diese Methode ist ein Mehrstufenver-  
 fahren und somit sehr aufwendig.

Es war deshalb wünschenswert, wässrige Polymerisatdispersionen  
 von Olefinen, wie die großtechnisch zur Verfügung stehenden  
 40 Olefine Ethylen, Propylen, Butylen etc. in einem Verfahrens-  
 schritt durch Polymerisation der Olefine in wässrigem Medium her-  
 zustellen. Außerdem hat die Polymerisation in wässrigem Medium  
 ganz allgemein den Vorteil, dass die Abfuhr der Polymerisations-  
 wärme verfahrensbedingt einfach gelingt. Schließlich sind Polyme-  
 45 risationsreaktionen in wässrigen Systemen ganz allgemein schon

deshalb interessant, weil Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

Für die Metallkomplex-katalysierte Polymerisation von Olefinen ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie  $\text{TiCl}_4$  (Ziegler-Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine polymerisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in *Angew. Chem.* 1995, 107, Seiten 1255ff., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, Seiten 1143ff. beschrieben wird. Jedoch sind sowohl  $\text{TiCl}_4$  als auch Metallocene feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig zur Polymerisation von Olefinen in wässrigem Medium. Auch die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlossen werden muss.

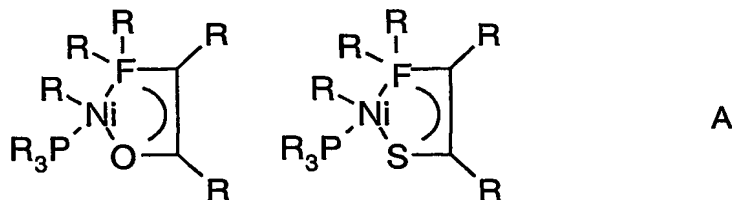
Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Olefinen, wie beispielsweise Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang et al. in *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, Seiten 6999ff. über eine Rhodium-katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu gering.

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen, wie sie in den US-Schriften US-A 3,635,937, US-A 3,637,636, US-A 3,661,803 und US-A 3,686,159 beschrieben wird, erscheint wesentlich vielversprechender. Von Nachteil ist, dass die berichteten Aktivitäten zu gering sind.

30

In der EP-A 46331 und der EP-A 46328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet wobei unter R gleiche oder verschiedene organische

35



40

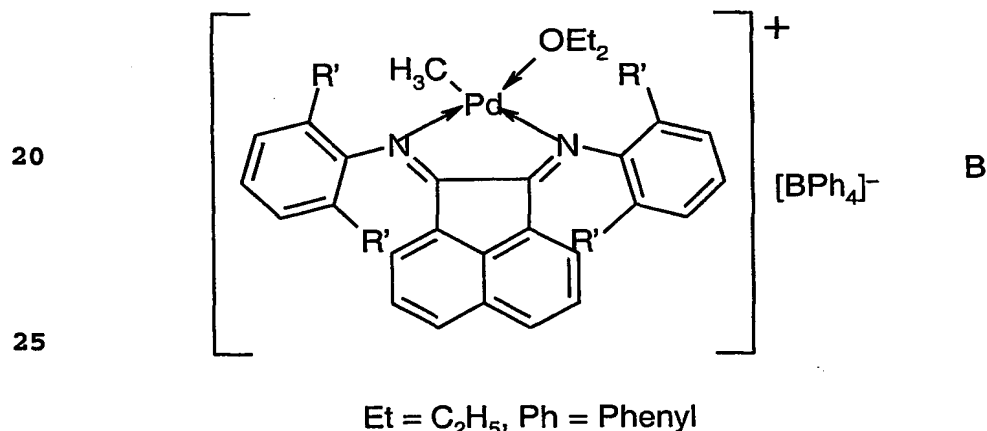
Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind. Der Vorteil der sulfonierten Derivate gegenüber nicht sulfonierten Verbindungen, wie sie von W. Keim et

al. in *Angew. Chem.* 1978, 90, Seiten 493ff.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1978, 6, Seiten 466ff., beschrieben werden, liegt in ihrer höheren Aktivität.

5 In der US-A 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13-18) und in der US-A 4,716,205 (Spalte 6, Zeile 59-64) wird offenbart, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähligen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe tragen.

10 Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahlreiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbin-  
15 dungen der Formel B,

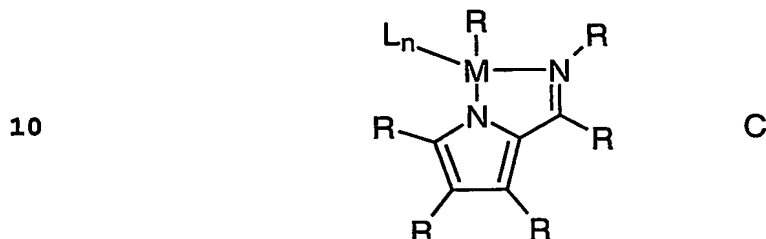


in denen  $\text{R}'$  beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die  
30 analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Ka-  
35 talysator deaktiviert wird (Seite 25, Zeilen 5ff.). Höhere Reaktionstemperaturen sind aber im Allgemeinen jedoch wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

40 Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymere gebildet werden (L.K. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, Seiten 6414ff.; C. Killian, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, Seiten 11664ff.), die bisher technisch weniger von Bedeutung sind, und ,  
45 mit höheren  $\alpha$ -Olefinen (L.T. Nelson *Polymer Preprints* 1997, 38, Seiten 133ff.) sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet wird. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl

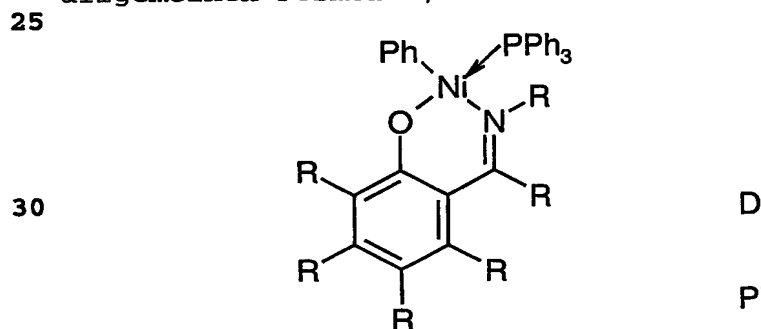
von 1,ω-Fehlinsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe Polymerisate erzeugt, die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

5 Aus der WO 98/42665 ist ferner bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C,



15 mit  $M = \text{Ni}$  oder  $\text{Pd}$  und  $n$  Neutralliganden  $L$  in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (Seite 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeilen 30 und 31). Unter  
20 diesen Bedingungen kann jedoch keine Polymerisation in wässrigem Medium durchgeführt werden.

Weiterhin ist aus der WO 98/42664 bekannt, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D,



35 mit gleichen oder verschiedenen Resten  $R$  in der Lage sein sollen, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (siehe Seite 17, Zeilen 14ff.). Diese Wassermengen sollen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeilen 33 bis 35). Unter diesen Bedingungen ist  
40 jedoch keine Polymerisation in wässrigem Medium denkbar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und ein neues Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymeri-  
45 sation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Anwesenheit von Komplexverbindungen zur Verfügung zu stellen,

welches u.a. leicht durchzuführen ist und zu Dispersionen aus Olefinpolymerisate mit hohen Molmassen führt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wässrige Olefinpoly-  
5 merisatdispersionen, deren Polymerisate hohe Molekulargewichte zeigen, durch das eingangs definierte Verfahren erhalten werden.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Olefine zur Herstellung von Homopolymerisaten seien genannt: Ethylen, Propylen,  
10 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-penten, Norbornen, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

15 Auch die Copolymerisation zweier oder mehrerer Olefine gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die mitverwendeten Coolefine aus folgenden Gruppen ausgewählt werden können:

20 \* Unpolare 1-Olefine, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine, wie beispielsweise 4-Methyl-1-penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei  
25 Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind.

\* Olefine, welche polare Gruppen enthalten, wie beispielsweise  
30 Acrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat, aber auch 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure sowie Styrol-4-sulfonsäure. Bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester,  
35 Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether, Vinylacetat, 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure und 5-Hexensäure.

40 Der Anteil an Coolefinen im zu polymerisierenden Olefingemisch ist frei wählbar und beträgt üblicherweise  $\leq 50$  Gew.-%, häufig  $\leq 40$  Gew.-% und oft  $\leq 30$  Gew.-% oder  $\leq 20$  Gew.-%. Werden insbesondere polare Gruppen enthaltende Olefine zur Copolymerisation  
45 eingesetzt, beträgt deren Anteil im zu polymerisierenden Olefin-

gemisch in der Regel  $\geq 0,1$  Gew.-%,  $\geq 0,2$  Gew.-% oder  $\geq 0,5$  Gew.-%, und  $\leq 2$  Gew.-%,  $\leq 5$  Gew.-% oder  $\leq 10$  Gew.-%.

Bevorzugt wird ausschließlich Ethylen eingesetzt. Werden wenigstens zwei Olefine zur Polymerisation eingesetzt, werden diese häufig aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und Styrol ausgewählt. Häufig wird Ethylen in Kombination mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol eingesetzt.

10 In den Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind die Reste wie folgt definiert:

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel oder Palladium

L<sup>1</sup> wird ausgewählt aus Phosphanen der Formel (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Aminen der Formel (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, x eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether (R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>O wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, H<sub>2</sub>O, Alkohole (R<sup>16</sup>)OH wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>N, wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl,

L<sup>2</sup> wird ausgewählt aus Halogenidionen, wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, Amidionen (R<sup>16</sup>)<sub>h</sub>NH<sub>2-h</sub>, A wobei h eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen wie Me<sup>-</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>-</sup>, (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>-</sup>, (tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>-</sup> oder (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sup>-</sup>, Allylanionen oder Methallylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>-</sup>.

In einer besonderen Ausführungsform sind L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), Cyclooct-1-en-4-yl, 1,6-Cyclododecenyl-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatrienyl-Liganden.

45 In einer weiteren besonderen Ausführung ist L<sup>1</sup> Tetramethylethylen-diamin, wobei nur ein Stickstoff mit dem Metall koordiniert.

## 9

- X bedeutet dabei Reste der Formel CR oder ein Stickstoffatom (N), insbesondere Reste der Formel CR, wobei
- 5 R für Wasserstoff,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,  
C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste oder  
C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert  
durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen  
10 OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen stehen.
- 15 Beispiele für besonders bevorzugte Reste R der Formel CR finden sich bei der Beschreibung der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup>.
- Y bedeutet eine OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder P-R<sup>10</sup>, wobei die OH-Gruppe und Sauerstoff besonders bevorzugt ist.
- 20 N steht für ein Stickstoffatom.

Die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> werden unabhängig voneinander ausgewählt aus

- 25 - Wasserstoff,  
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,  
30 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Chlor und Brom und C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, wobei die Alkylgruppen dieser beiden Gruppen nachstehend definiert sind,  
40

45

## 10

- C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, wie beispielsweise Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders  
5 bevorzugt Benzyl,
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,
- 10 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, wie beispielsweise 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl  
15 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate,  
20 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, ihrerseits substituiert durch eine oder mehrere
- 30 \* C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, wie oben definiert,  
\* Halogene, wie oben definiert,  
\* ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl,  
35 Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, bevorzugt Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl,  
\* C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,  
40 \* Silyloxygruppen OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, wobei R<sup>11</sup> bis R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen,  
45 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen bedeuten, wie

## 11

- beispielsweise die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe,
- 5 \* Aminogruppen  $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$ , wobei  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppen, die ihrerseits mit  $\text{O}(\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl) oder  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{13}$ -Arylresten oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen bedeuten, wobei  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  auch einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis
- 10 8-gliedrigen Ring bilden können, wie beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino, Diisopropylamino, Methylphenylamino Diphenylamino, N-Piperidyl, N-Pyrrolidiny, N-Pyrrol, N-Indolyl oder N-Carbazolyl, oder
- 15 \*  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Thioethergruppen, wie oben definiert,
- 20 -  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, wie oben definiert, bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- 25 - Silyloxygruppen  $\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ , wie oben definiert,
- Halogene, wie oben definiert, oder
- Aminogruppen  $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$ , wie oben definiert,
- oder  $\text{NO}_2$ -Gruppen,
- 30 wobei jeweils zwei benachbarte Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^9$  miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der aromatisch oder aliphatisch ist, wie beispielsweise  $-(\text{CH}_2)_3-$  (Trimethylen),  $-(\text{CH}_2)_4-$  (Tetramethylen),  $-(\text{CH}_2)_5-$  (Pentamethylen),  $-(\text{CH}_2)_6-$  (Hexamethylen),  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,
- 35  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CHMe}-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CMe}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}-$ ,  $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{NMe}-$  oder  $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-$ .

$\text{R}^{10}$  bis  $\text{R}^{16}$  bedeuten unabhängig voneinander:

- 40 - Wasserstoff,
- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-
- 45 Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Ei-

## 12

cosyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

- mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Resten substituierte
- 5 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wie beispielsweise CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie oben definiert,
- C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten, wie oben definiert,
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, wie oben definiert,

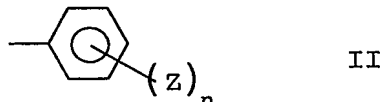
10

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>10</sup> bis R<sup>15</sup> zusammen mit dem betreffenden Heteroatom einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können.

15

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind auch dadurch charakterisiert, dass mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß

20



wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze

- 25 Zahl von 1 bis 5 steht. Besonders bevorzugte aromatische Reste der allgemeinen Formel II zeichnen sich u.a. dadurch aus, dass Z für NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, F, C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>, mit ungleich eine ganze Zahl von 1 bis 10, sowie für ein einfach oder mehrfach fluoriertes Aryl steht.

- 30 Ganz besonders bevorzugt einzusetzende Komplexverbindungen weisen den CF<sub>3</sub>-Rest als elektronenziehende Gruppe auf und sind durch n gleich 2 oder 3 charakterisiert. Beispiele hierfür sind u.a. 3,5,-Bis(trifluoromethyl)phenyl, 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl sowie 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl.

35

Die Synthese der Komplexe der allgemeinen Formel I ist an sich bekannt. Die Synthesen der Komplexe der Formel I kann analog der Lehren der Schriften EP-A 46331, EP-A 46328 und EP-A 52929 sowie WO 98/30609 und WO 98/42664 und in der Publikation von C. Wang et

- 40 al., *Organometallics* 1998, 17, Seiten 3149ff. erfolgen.

Ein bevorzugter Syntheseweg zur Einführung der Reste der Formel II in die Liganden oder die Ligandenvorstufen ist die sogenannte Suzuki-Kupplung. Dabei wird bevorzugt Borsäure verwendet, welche

- 45 einen Rest der Formel II anstelle einer OH-Funktion enthält.

## 13

Bevorzugt werden elektrisch neutrale Nickel-Komplexverbindungen eingesetzt.

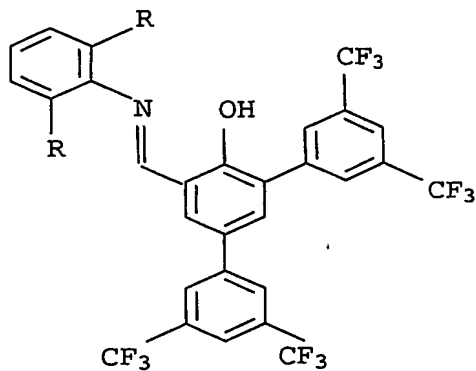
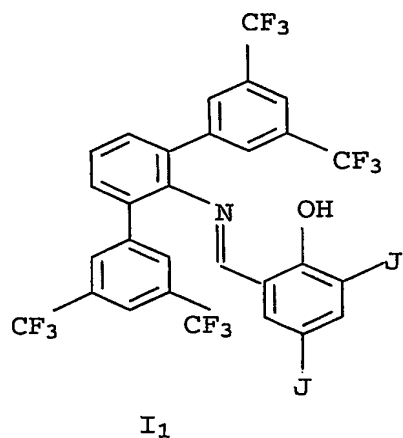
Die Gesamtmenge an eingesetzter Komplexverbindung liegt im allgemeinen bei  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  mol/l, häufig bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  mol/l und oft bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mol/l, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Wasser, olefinisch ungesättigten Verbindungen und gegebenenfalls organischen Lösungsmitteln.

10 Besonders vorteilhaft einsetzbare Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind solche, deren Liganden sich von den Derivaten des Salicylaldimins ableiten. Bevorzugt sind dabei u.a. die folgenden Vertreter der allgemeinen Formeln I<sub>1</sub> bis I<sub>4</sub>

15

20

25



mit R = H, -CH<sub>3</sub>, -isoPropyl

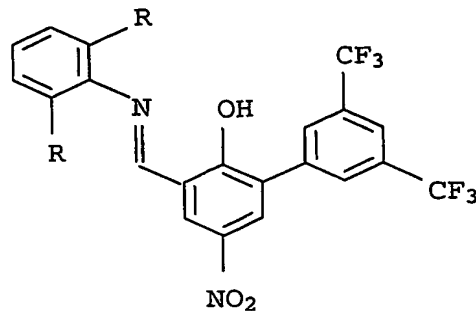
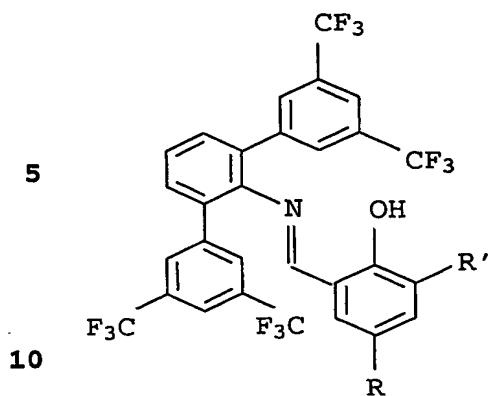
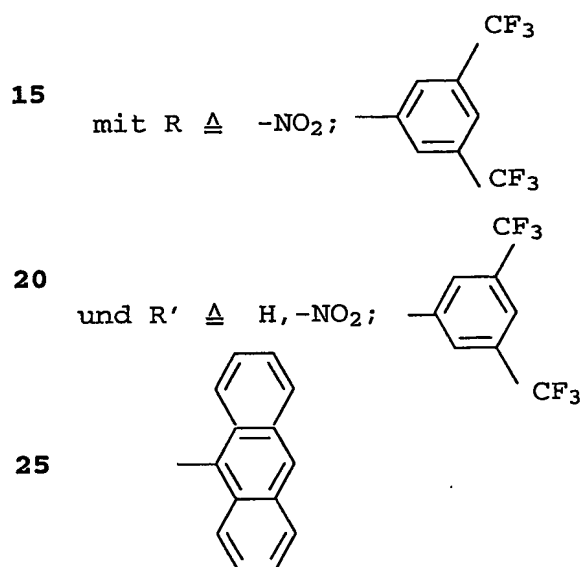
30

35

40

45

14

mit  $R \triangleq -H, -CH_3, -isoPropyl$ 

30 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexverbindungen der Formel I können sowohl in der Weise verwendet werden, dass man sie nach Umsetzung der Liganden mit der Metallverbindung erst isoliert und dann in das Polymerisationssystem einbringt, als auch als sogenannte insitu-System eingesetzt werden, wobei man auf die Isolierung der Komplexverbindung verzichtet.

Die vorgenannten Metallkomplexe können auch in Kombination mit einem Aktivator eingesetzt werden. Insbesondere kann es sich bei den Aktivatoren um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

Bevorzugte, gut verfügbare Aktivatoren sind Nickel-(Olefin)<sub>y</sub>-Komplexe, wie Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ni(1,5-Cyclooctadien)<sub>2</sub> "Ni(COD)<sub>2</sub>", Ni(1,6-Cyclododecadien)<sub>2</sub>, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)<sub>2</sub>.

## 15

Ebenfalls geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, wie beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ , Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$  oder  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ . Gut geeignet ist  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ . Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus *Inorg. Synth.* 1974, 15, Seiten 14ff. synthetisieren.

Das molare Verhältnis von Aktivator zu Metallkomplex, liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10, häufig von 0,2 bis 5 und oft von 0,5 bis 2.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls eingesetzten Dispergiermittel können Emulgatoren oder Schutzkolloide sein.

15

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amin-gruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

30

Selbstverständlich können auch Gemische aus Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

## 16

Erfindungsgemäß werden als Dispergiermittel insbesondere anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren, bevorzugt anionische und/oder nichtionische Emulgatoren, eingesetzt.

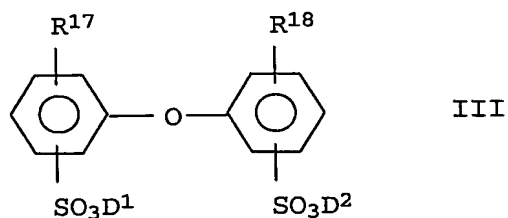
- 5 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol<sup>®</sup> A-Marken (C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol<sup>®</sup> AO-Marken (C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol<sup>®</sup> AT-Marken (C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol<sup>®</sup> ON-Marken (C<sub>10</sub>-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol<sup>®</sup> TO-Marken (C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 20) der Fa. BASF AG.

15

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-

- 20 Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>).

Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen  
25 der allgemeinen Formel III



30

- 35 worin R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> H-Atome oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel III bedeuten R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16
- 40 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen III, in denen D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> Natrium, R<sup>17</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>18</sup> ein H-Atom oder
- 45 R<sup>17</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (Marke der Dow Chemical

Company). Die Verbindungen III sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4,269,749, und im Handel erhältlich.

Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-  
5 bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Alkylaryl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze,  
10 Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Sulfat, die Sulfate oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumsulfat, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsulfat sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyldiamindisulfat, ethoxyliertes Talgfettalkyl-N-methylammoniumsulfat und ethoxyliertes Oleylamin (beispielsweise Uniperol® AC der Fa. BASF AG, ca. 12  
20 Ethylenoxideinheiten). Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Wesentlich ist, dass die anionischen Gegengruppen möglichst gering nucleophil sind, wie  
25 beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetra-  
30 fluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

Die als Dispergiermittel bevorzugt eingesetzten Emulgatoren werden vorteilhaft in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 7 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile an Wasser, eingesetzt. Abhängig vom Polymerisationssystem ist es auch möglich die Menge an Emulgatoren so zu wählen, dass deren kritische Micell-  
40 bildungskonzentration im Wasser nicht überschritten wird.

Die Gesamtmenge der als Dispergiermittel zusätzlich oder stattdessen eingesetzten Schutzkolloide beträgt oft 0,1 bis 10 Gew.-Teile und häufig 0,2 bis 7 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100  
45 Gew.-Teile an Wasser.

- Erfindungsgemäß können optional auch gering in Wasser lösliche organische Lösemittel eingesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind flüssige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise n-Pentan und Isomere, 5 Cyclopentan, n-Hexan und Isomere, Cyclohexan, n-Heptan und Isomere, n-Octan und Isomere, n-Nonan und Isomere, n-Decan und Isomere, n-Dodecan und Isomere, n-Tetradecan und Isomere, n-Hexadecan und Isomere, n-Octadecan und Isomere, Eicosan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, sowie 10 allgemein Kohlenwasserstoffgemische im Siedebereich von 30 bis 250 °C. Ebenfalls einsetzbar sind Hydroxyverbindungen, wie gesättigte und ungesättigte Fettalkohole mit 10 bis 28 C-Atomen, beispielsweise n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol und deren Isomeren oder Cetylalkohol, Ester, wie beispielsweise Fettsäureester mit 10 bis 28 C-Atomen im Säureteil und 1 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil oder Ester aus Carbonsäuren und Fettalkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen im Carbonsäureteil und 10 bis 28 C-Atomen im Alkoholteil. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Lösemittel einzusetzen.
- 20 Die Lösemittelgesamtmenge beträgt bis zu 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.
- 25 Vorteilhaft ist es, wenn die Löslichkeit des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches unter Reaktionsbedingungen im wässrigen Reaktionsmedium möglichst  $\leq 50$  Gew.-%,  $\leq 40$  Gew.-%,  $\leq 30$  Gew.-%,  $\leq 20$  Gew.-% oder  $\leq 10$  Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösemittelmenge, ist.
- 30 Lösemittel werden insbesondere dann eingesetzt, wenn die olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen (Druck/Temperatur) gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder iso-Buten der Fall ist.
- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, dass man in einem ersten Schritt die Gesamtmenge der Metallkomplexe, also der Komplexverbindung der Formel I sowie der optional verwendeten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der Olefine und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel löst. Anschließend wird diese Lösung gemeinsam mit den Dispergiermitteln in wässrigem Medium unter Ausbildung von Öl-in-Wasser-Dispersionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser  $\geq 1000$  nm, den sogenannten Makroemulsionen, dispergiert. Danach 40 überführt man diese Makroemulsionen mit bekannten Maßnahmen in Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser  $\leq 1000$  nm, den sogenannten Miniemulsionen und versetzt diese bei

Reaktionstemperatur mit der gegebenenfalls verbliebenen Rest- oder Gesamtmenge der Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel.

- 5 Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der wässrigen Öl-in-Wasser-Emulsionen lässt sich nach dem Prinzip der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser  $d_z$  der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion), beispielsweise mit einem Coulter N4 Plus
- 10 Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments. Die Messungen werden bei 25 °C und Atmosphärendruck an verdünnten wässrigen Miniemulsionen vorgenommen, deren Gehalt an nicht wässrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% beträgt. Die Verdünnung wird dabei mittels Wasser vorgenommen, das zuvor mit den in der wässrigen
- 15 Emulsion enthaltenen Olefinen und/oder gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln gesättigt wurde. Letztere Maßnahme soll verhindern, dass mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchendurchmesser einhergeht.
- 20 Die solchermaßen für die sogenannten Miniemulsionen ermittelten Werte für  $d_z$  betragen normalerweise  $\leq 700$  nm, häufig  $\leq 500$  nm. Günstig ist erfindungsgemäß der  $d_z$ -Bereich von 100 nm bis 400 nm bzw. von 100 nm bis 300 nm. Im Normalfall beträgt  $d_z$  für eine wässrige Miniemulsion  $\geq 40$  nm.
- 25 Die allgemeine Herstellung von wässrigen Miniemulsionen aus wässrigen Makroemulsionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, Seiten 1059 bis 1066 [1991]).
- 30 Zu diesem Zweck können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.
- 35 Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation
- 40 im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.
- Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makro-
- 45 emulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhän-

- gig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 bar
- 5 komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden
- 10 Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.
- 15 Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB-A 22 50 930 und der US-A
- 20 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wässrigen Miniemulsion hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schallleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und
- 25 den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z.B. durch
- 30 entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

- Für die Herstellung einer wässrigen Miniemulsion aus konventionellen Makroemulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere
- 35 die in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 197 56 874 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktions-
- 40 kanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwel-
- 45 len so ausgestaltet, dass sie im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im wesentli-

## 21

chen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktionsraums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

5

Unter dem Begriff "Tiefe des Reaktionsraums" versteht man hier im wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

- 10 Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Verstop-
- 15 fungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die üblichen Spalthöhen bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise
- 20 durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchenden Ultraschallübertragungsmittel.

- Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschall im
- 25 wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum absatzweisen Herstellen der erfindungsgemäß eingesetzten Miniemulsionen. Mit dieser Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine turbu-
- 30 lente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.

- Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durch-
- 35 fluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt des Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte
- 40 Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Varianten dieser ersten Ausführungsform, hat der Durchfluss-Reaktions-
- 45 kanal einen im wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so

ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallfeld herrschenden turbulenten Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem  
5 können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehen hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und  
10 dem Boden des Durchflusskanals variieren.

Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezo-  
20 elektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender  $\lambda/2$  (bzw. Vielfache von  $\lambda/2$ )-Längsschwinger ausgebildet. Eine solche Sonotrode kann beispielsweise mittels eines an einem ihrer Schwingungsknoten vorgesehenen Flansches in einer Öffnung des Gehäuses befestigt werden. Damit kann die Durchführung der Sonotrode in das Gehäuse druckdicht ausgebildet werden, so dass  
30 die Beschallung auch unter erhöhtem Druck im Reaktionsraum durchgeführt werden kann. Vorzugsweise ist die Schwingungsamplitude der Sonotrode regelbar, das heißt die jeweils eingestellte Schwingungsamplitude wird online überprüft und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt. Die Überprüfung der aktuellen  
35 Schwingungsamplitude kann beispielsweise durch einen auf der Sonotrode angebrachten piezoelektrischen Wandler oder einen Dehnungsmessstreifen mit nachgeschalteter Auswerteelektronik erfolgen.

40 Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste, poröse Körper handeln.

Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem durch ein zusätzliches Rührwerk weiter intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

- 5 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise dergestalt, dass die Gesamtmengen des Metallkomplexes und der gegebenenfalls zugesetzten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel gelöst werden. Anschließend wird diese
- 10 organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel in Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisiereinrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion überführt. In diese dosiert man bei Reaktionstemperatur und unter
- 15 ständigem Rühren die Gesamtmenge der Olefine sowie gegebenenfalls die verbliebenen Restmengen an organischen Lösemitteln oder Dispergiermitteln. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten Olefine unter Reaktionsbedingungen gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder iso-Buten der Fall ist.

- In einer weiteren Ausführungsform wird die Gesamtmenge des Metallkomplexes und der gegebenenfalls zugesetzten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der Olefine gelöst. Anschließend
- 25 wird diese organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel in Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisiereinrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion überführt. In diese Miniemulsionen dosiert man
- 30 bei Reaktionstemperatur und unter ständigem Rühren die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an Olefinen oder Dispergiermittel sowie gegebenenfalls die Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten olefinisch
- 35 ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen flüssig sind, wie dies beispielsweise bei 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und/oder 1-Hexadecen der Fall ist.
- 40 Von Bedeutung ist, dass die als separate Phase im wässrigen Medium vorliegenden Flüssigkeitströpfchen mit einem Durchmesser  $\leq 1000$  nm neben den vorgenannten Verbindungen, d.h. den Komplexverbindungen gegebenenfalls den Aktivatoren und dem Lösungsmittel sowie den Olefinen noch weitere Komponenten enthalten können. Als
- 45 weitere Komponenten kommen beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse zur Hydrophobierung in Frage. Ist die

- Löslichkeit der weiteren Komponenten in der die Tröpfchen ausbildenden organischen Phase größer als im wässrigen Medium, so verbleiben diese während der Polymerisationsreaktion in den Tröpfchen. Da die die Metallkomplexe enthaltenden Tröpfchen aus Olefinen und/oder gering in Wasser löslichen Lösemitteln letztendlich die Orte der Polymerisation darstellen, enthalten die gebildeten Polymerisatteilchen in der Regel diese zusätzlichen Komponenten einpolymerisiert.
- 10 Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.
- 15 Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind  $\leq 100$  bar und besonders bevorzugt sind  $\leq 50$  bar.
- 20 Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich variieren. Als Mindesttemperatur sind 10 °C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 20 °C und besonders bevorzugt 30 °C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu
- 25 nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.
- Die zahlenmittleren Teilchendurchmesser der Polymerisatpartikel in den erfindungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 3000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt
- 30 zwischen 70 und 350 nm (quasielastische Lichtstreuung; ISO-Norm 13321). Die Verteilung der Teilchendurchmesser ist in der Regel eng und monomodal.
- Die Teilchendurchmesser lassen sich nach üblichen Methoden bestimmen. Einen Überblick über diese Methoden findet man beispielsweise in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.
- Die mittels Gelpermeationschromatographie mit Polymethylmethacrylat als Standard bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewichte  $M_w$  der erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisate liegen in der Regel im Bereich von 10000 bis 10000000, häufig im Bereich von 15000 bis 1000000 und oft im Bereich von 20000 bis 1000000. Die Molekulargewichtsverteilung  $D$  (mit  $D = M_w/M_n$ ) ist in der Regel
- 45 eng mit  $D$ -Werten von  $\leq 4$ ,  $\leq 3$ , aber auch  $\leq 2,5$  oder sogar  $\leq 2$ .

Durch gezielte Variation der olefinisch ungesättigten Verbindungen ist es erfindungsgemäß möglich, Copolymerisate herzustellen, deren Glasübergangstemperatur bzw. Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis +270 °C liegt.

5

Mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$20 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei  $x^1, x^2, \dots x^n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die  $T_g$ -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1<sup>st</sup> Ed., J. Wiley, New York 1966, 2<sup>nd</sup> Ed. J.Wiley, New York 1975, und 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1989.

Die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen weisen häufig Mindestfilmbildetemperaturen  $MFT \leq 80$  °C, oft  $\leq 50$  °C oder  $\leq 30$  °C auf. Da die MFT unterhalb 0 °C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der MFT nur durch die  $T_g$ -Werte angegeben werden. Die Bestimmung der MFT erfolgt nach DIN 53787.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Copolymerisatdispersionen zugänglich, deren Feststoffanteil 0,1 bis 70 Gew.-%, häufig 1 bis 65 Gew.-% und oft 5 bis 60 Gew.-% und alle Werte dazwischen beträgt.

Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion im wässrigen Polymerisatsystem verbliebenen Restmonomeren durch dem Fachmann geläufige Dampf- und/oder Inertgasstrippung entfernt werden, ohne dass sich die Polymereigen-

schaften der im wässrigen Medium vorliegenden Polymerisate nachteilig verändern.

Die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Polymerisat-

5 dispersionen sind häufig über mehrere Wochen oder Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.

Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisat-

10 dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstriche und Lacken, Bauchemikalien und Kunststoffputzen, Klebrohstoffe, Dichtmassen, Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

15

Unter Papierstreicherei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man

20 das pigmentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Papierstreicherei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie

25 beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

30 In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisatdispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylen-  
dispersionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin sind wässrige Polyethylen-  
dispersionen besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Materialien wie

35 beispielsweise Zement, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende

40 Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäßen Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber basischen Materialien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

45

In Formschäumen, die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Verfahren oder das Talalay-Verfahren hergestellt werden, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere  
5 Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Verdicker und Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Ver-  
10 edlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprägnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich Olefine als Restmono-  
15 mere leicht entfernen lassen.

Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfasern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise  
20 Flammenschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den gängigen Additiven. Insbesondere die erfindungsgemäßen Polyethylendispersionen haben sich als chemisch besonders inert erwiesen. Weiterhin ist  
25 von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen. Schließlich lassen sich  
30 Teppiche, enthaltend die erfindungsgemäßen Teppichrückenbeschichtungen, gut recyceln.

Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Träger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von Me-  
35 dikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Träger von Medikamenten ist der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen Körpereinflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet einen ökonomischen, ökologischen, präparativ einfachen und sicherheitstechnisch weitgehend unbedenklichen Zugang zu wässrigen Polymerisatdispersionen von kostengünstigen Olefinen. Aufgrund ihrer Herstellung weisen die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisat-  
45 dispersionen Polymerisatteilchen auf, die keine oder nur geringste Mengen an organischen Lösemitteln enthalten. Wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Anwesenheit von gering in

Wasser löslichen Lösemitteln durchgeführt, so lässt sich eine Geruchsbelastung bei der Ausbildung von Polymerisatfilmen durch Auswahl hochsiedender Lösemittel vermeiden. Andererseits wirken die optional verwendeten Lösemittel häufig als Koaleszenzmittel und begünstigen damit die Filmbildung. Verfahrensbedingt weisen die erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisatdispersionen Polymerisatteilchen mit einer engen, monomodale Teilchengrößenverteilung auf. Die erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen sind darüber hinaus auch bei kleinen Dispergiermittelmengen über Wochen und Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind ferner auch wässrige Polymerisatdispersionen zugänglich, deren Polymerisatteilchen neben dem Polymerisat noch weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Anti-oxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse enthalten.

Die ebenfalls erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich u.a. auch dadurch aus, dass sie Polyolefine mit einer hohen Molmasse aufweisen.

#### Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Toluol wurde über Natrium/Ether und entmineralisiertes Wasser unter Argon destilliert. Das Wasser wurde zusätzlich noch dreimal entgast. Pyridin und Penthan wurden über KOH destilliert.

#### I. Herstellung von 2,6-Diphenylanilin

Zu einer Lösung von 0,75 g (3,0 mmol) 2,6-Dibromoanilin in 30 ml Toluol wurden 1,10 g (9,0 mmol) Phenylborsäure in 6 ml Ethanol gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde mit einer 2-molaren Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (24 mmol) in Wasser (2 ml) versetzt. Die erhaltene zweiphasige Mischung wurde dann mit Argon gespült und anschließend mit 0,42 g (0,36 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  versetzt. Die so erhaltene Mischung wurde über Nacht bei 90°C gerührt. Danach trennte man die organische Phase von der wässrigen Phase ab und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit Diethylether. Die erhaltenen vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das organische Lösungsmittel wurde abgedampft und die erhaltene Verbindung mit Hilfe einer Säulenchromatographie (über Kieselgel/mit Toluol) gerreinigt. Die erhaltene Verbindung wurde dann mittel  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Massenspektroskopie und

## 29

Elementaranalyse als 2,6-Diphenylanilin identifiziert. Die Ausbeute lag bei 80 %.

5 Analog dazu wurde 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin ausgehend von 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Borsäure hergestellt. Die Ausbeute an dieser Verbindung lag bei 80 %. Sie wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR (Kernresonanzspektroskopie), Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestimmt.

10

2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin: Ausbeute 80 %.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.01 (CH, s, 4H), 7.94 (CH, s, 2H), 7.21 (CHCHCH, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H), 7.01 (CHCHCH, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 141.3 (CNH<sub>2</sub>, s), 140.4 (Ph, s), 132.4 (CCF<sub>3</sub>, quartet,  $^2J_{\text{CF}} = 33$  Hz), 131.0 (Ph, s), 129.6 (CCCF<sub>3</sub>, quartet,  $^3J_{\text{CF}} = 3$  Hz), 125.5 (Ph, s), 123.2 (CF<sub>3</sub>, quartet,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz), 121.5 (CCCF<sub>3</sub>, septet,  $^3J_{\text{CF}} = 3$  Hz), 119.3 (Ph, s). Elementaranalyse: (C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>F<sub>12</sub>N): C, 51.08; H, 2.14; N, 2.71. gefunden: C, 51.07; H, 1.99; N, 2.65. Mass: 517.3 g/mol<sup>-1</sup>.

15

20

II. Herstellung des entsprechenden Salicylaldimin-Liganden ausgehend von der Anilinverbindung aus Abschnitt I

25 5 ml einer methanolischen Lösung von 3,5-Diiodo-2-hydroxybenzaldehyd (166 mg; 0,61 mmol) wurden mit einer katalytischen Menge Ameisensäure und 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin (0,55 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann 6 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der zunächst gefiltert, dann mit kaltem Methanol gewaschen und schließlich getrocknet wurde. Der erhaltene Salicylaldiminligand wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Die Ausbeute lag bei 85 %.

30

35

III. Herstellung des entsprechenden Metallkomplexes ausgehend vom Liganden aus Abschnitt II

40 Eine Lösung von 100 mg (0,49 mmol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})$  - TMEDA steht für Tetramethylethyldiamin - in 10 ml Ether wurde mit 0,49 mmol des aus dem Abschnitt II erhaltenen Salicylaldimin-Liganden bei -30°C versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wurden weiterhin 0,5 ml Pyridin hinzugegeben. Die Temperatur wurde danach auf 0°C erhöht und die erhaltene orangerote Mischung wurde 2 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem

45

Pentan gewaschen. Die orangerote Nickelkomplexverbindung wurde in einer Ausbeute von mehr als 90 % erhalten.

IV. Polymerisation von Ethylen mit Hilfe des aus Abschnitt III erhaltenen Nickelkomplexes

Ein Schlenkrohr wurde mit einer Lösung von 20  $\mu\text{mol}$  des aus Abschnitt III erhaltenen Nickelkomplexes in 2 ml Toluol und 0,3 ml Hexadekan befüllt. Die so erhaltene Lösung wurde dann zu einer Lösung aus 0,75 g Natriumdodecylsulfat in 98 ml Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wurde dann mit einem Ultraschallhomogenisator (120 W, 2 Minuten) behandelt, wodurch eine Miniemulsion erhalten wurde. Die Miniemulsion wurde anschließend in einen 150 ml Autoklaven aus Stahl gegeben, welcher mit Ethylen unter einem Druck von 40 bar befüllt wurde. Die Temperatur im Autoklaven wurde dann auf 50°C erhöht und nach 1 Stunde wurde der Autoklav rasch abgekühlt und entgast. Die erhaltene wässrige Emulsion wurde durch Glaswolle gefiltert. Sie enthielt ein Ethylenhomopolymerisat, welches dadurch identifiziert wurde, dass man dieses aus der Emulsion durch Ausfällen mit der 3-fachen Volumenmenge an Aceton erhielt.

25

30

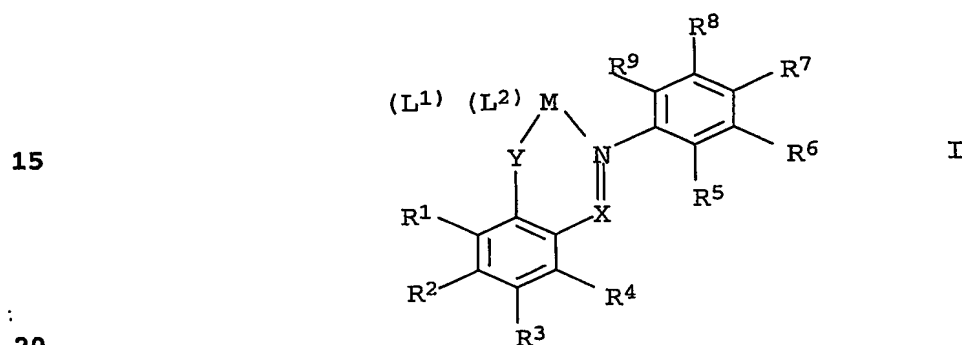
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen  
 5 durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im  
 wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gege-  
 benenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass die Polymerisation des oder der Olefine kataly-  
 10 siert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindun-  
 gen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung ha-  
 ben:

- 25 M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des  
 Periodensystems der Elemente,
- 30 L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit  
 gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>16</sup>, Ether  
 (R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>16</sup>)OH, Pyridin,  
 Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>N, CO,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder  
 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme,  
 wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
- 35 L<sup>2</sup> Halogenidionen, Amidionen (R<sup>16</sup>)<sub>h</sub>NH<sub>2-h</sub>, wobei h  
 eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und wei-  
 40 terhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Ben-  
 zylanionen oder Arylanionen,
- wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder  
 mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein  
 können,
- 45 X: CR, Stickstoffatom (N)
- R: Wasserstoff,

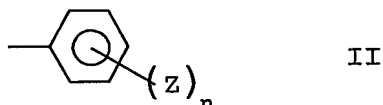
## 32

- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,  
 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste oder  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert  
 durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Ha-  
 logene, ein- oder mehrfach halogenierte  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Sily-  
 loxygruppen OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>  
 oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,
- 5  
 10      Y:            OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder  
                          P-R<sup>10</sup>,  
                  N:            Stickstoffatom
- 15      R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup>:        unabhängig voneinander  
                          Wasserstoff,  
                          C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt  
                          oder unverzweigt sein können,  
                          C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder  
 20      verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
                          gruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder  
                          C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,  
                          C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
                          C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,  
 25      C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich  
                          oder verschieden substituiert durch  
                          C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-  
                          gruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,  
                          C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,  
 30      C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substi-  
                          tuiert durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
                          gruppen, Halogene, ein- oder mehrfach  
                          halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-  
                          gruppen, Silyloxygruppen OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, Amino-  
 35      gruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,  
                          C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,  
                          Silyloxygruppen OSiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>,  
                          Halogene,  
                          NO<sub>2</sub>-Gruppen oder  
 40      Aminogruppen NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>,  
                          wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup>  
                          miteinander einen gesättigten oder  
                          ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden  
                          können,  
 45      R<sup>10</sup> bis R<sup>16</sup>        unabhängig voneinander  
                          Wasserstoff,

## 33

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit  
 O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen sub-  
 stituiert sein können,  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen,  
 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen,

wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> in Form eines Re-  
 stes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß



wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine  
 ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in  
 der allgemeinen Formel II Z für einen der nachfolgenden  
 elektronenziehenden Reste steht:

20

NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, F, C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub> mit m gleich eine ganze Zahl von  
 1 bis 10 sowie ein oder mehrfach fluoriertes Aryl

25

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass in der allgemeinen Formel II Z für CF<sub>3</sub> und n  
 für 2 oder 3 steht.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass die Komplexverbindung noch in Kombination mit  
 einem Aktivator eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass in der allgemeinen Formel I M für Nickel oder  
 für Palladium steht.

35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass als Olefin ausschließlich Ethylen eingesetzt  
 wird.

40

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass wenigstens zwei Olefine, ausgewählt aus der  
 Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und  
 Styrol, eingesetzt werden.

45

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
 Ethylen ist Kombination mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder  
 Styrol eingesetzt wird.

## 34

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiermittel anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt werden.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösungsmittel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole oder Fettsäure verwendet werden.
- 10 11. Wässrige Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
12. Wässrige Dispersionen von Polyethylen oder Copolymerisaten  
15 des Ethylens, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
13. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 11 oder 12, wobei diese in Form einer Miniemulsion vorliegen.
- 20 14. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen,  
25 Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT, EL 00/08091

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/24 C08F4/80 C08F110/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 42664 A (CRYOVAC, INC., USA) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application page 99, line 13 - line 23; claims 75,89,90,92,93,111,133 examples 24,27-33,35-47 page 49; example 42 page 68; example 39; table 6	1-9, 11-14
A	WO 01 44325 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT, GERMANY) 21 June 2001 (2001-06-21) examples 8,9 page 40 claim 1	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2003

Date of mailing of the international search report

22/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter:                      Application No  
 PC., ..                    3/08091

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 56785 A (CRYOVAC, INC., USA) 28 September 2000 (2000-09-28) page 19, line 16 - line 22 example 5 -----	1-14
A	MECKING, STEFAN ET AL: "Emulsion - and suspension-type aqueous coordination polymerization affording ethylene homo- and copolymers" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING (2001), 84, 1049-1050 , XP008025447 the whole document -----	1-14
A	BAUERS, FLORIAN M. ET AL: "High molecular mass polyethylene aqueous latexes by catalytic polymerization" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2001), 40(16), 3020-3022 , XP008025448 the whole document -----	1-14
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, YAOFENG ET AL: "Halogen-substituted bis( phenyliminoethyl )pyridine transition metal complexes as catalysts for ethylene polymerization" retrieved from STN Database accession no. 138:39706 XP002264322 abstract & CN 1 322 717 A (SHANGHAI INST. OF ORGANIC CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA, PEOP. REP. CHINA) 21 November 2001 (2001-11-21) -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter .pplication No  
PCT/EP 03/08091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9842664	A	01-10-1998	US 6410664 B1 25-06-2002
		AU 733197 B2 10-05-2001	
		AU 6330498 A 20-10-1998	
		BR 9804793 A 17-08-1999	
		CA 2255783 A1 01-10-1998	
		EP 0958279 A1 24-11-1999	
		JP 2002515061 T 21-05-2002	
		NZ 332842 A 29-09-2000	
		WO 9842664 A1 01-10-1998	
		US 6576779 B1 10-06-2003	
WO 0144325	A	21-06-2001	DE 19961340 A1 19-07-2001
			WO 0144325 A1 21-06-2001
			EP 1240215 A1 18-09-2002
			JP 2003517062 T 20-05-2003
WO 0056785	A	28-09-2000	US 6506704 B1 14-01-2003
			AU 3699500 A 09-10-2000
			CA 2365181 A1 28-09-2000
			EP 1171482 A1 16-01-2002
			WO 0056785 A1 28-09-2000
CN 1322717	A	21-11-2001	NONE

PC., .. 03/08091

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/24 C08F4/80 C08F110/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 42664 A (CRYOVAC, INC., USA) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 99, Zeile 13 – Zeile 23; Ansprüche 75,89,90,92,93,111,133 Beispiele 24,27-33,35-47 Seite 49; Beispiel 42 Seite 68; Beispiel 39; Tabelle 6	1-9, 11-14
A	WO 01 44325 A (BASF AKTIENGESellschaft, GERMANY) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Beispiele 8,9 Seite 40 Anspruch 1	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 56785 A (CRYOVAC, INC., USA) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 19, Zeile 16 - Zeile 22 Beispiel 5 ---	1-14
A	MECKING, STEFAN ET AL: "Emulsion - and suspension-type aqueous coordination polymerization affording ethylene homo- and copolymers" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING (2001), 84, 1049-1050 , XP008025447 das ganze Dokument ---	1-14
A	BAUERS, FLORIAN M. ET AL: "High molecular mass polyethylene aqueous latexes by catalytic polymerization" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2001), 40(16), 3020-3022 , XP008025448 das ganze Dokument ---	1-14
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, YAOFENG ET AL: "Halogen-substituted bis( phenyliminoethyl )pyridine transition metal complexes as catalysts for ethylene polymerization" retrieved from STN Database accession no. 138:39706 XP002264322 Zusammenfassung & CN 1 322 717 A (SHANGHAI INST. OF ORGANIC CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA, PEOP. REP. CHINA) 21. November 2001 (2001-11-21) -----	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Kennzeichen  
PCT/L. 3/08091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9842664 A	01-10-1998	US 6410664 B1 AU 733197 B2 AU 6330498 A BR 9804793 A CA 2255783 A1 EP 0958279 A1 JP 2002515061 T NZ 332842 A WO 9842664 A1 US 6576779 B1	25-06-2002 10-05-2001 20-10-1998 17-08-1999 01-10-1998 24-11-1999 21-05-2002 29-09-2000 01-10-1998 10-06-2003
WO 0144325 A	21-06-2001	DE 19961340 A1 WO 0144325 A1 EP 1240215 A1 JP 2003517062 T	19-07-2001 21-06-2001 18-09-2002 20-05-2003
WO 0056785 A	28-09-2000	US 6506704 B1 AU 3699500 A CA 2365181 A1 EP 1171482 A1 WO 0056785 A1	14-01-2003 09-10-2000 28-09-2000 16-01-2002 28-09-2000
CN 1322717 A	21-11-2001	KEINE	